

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

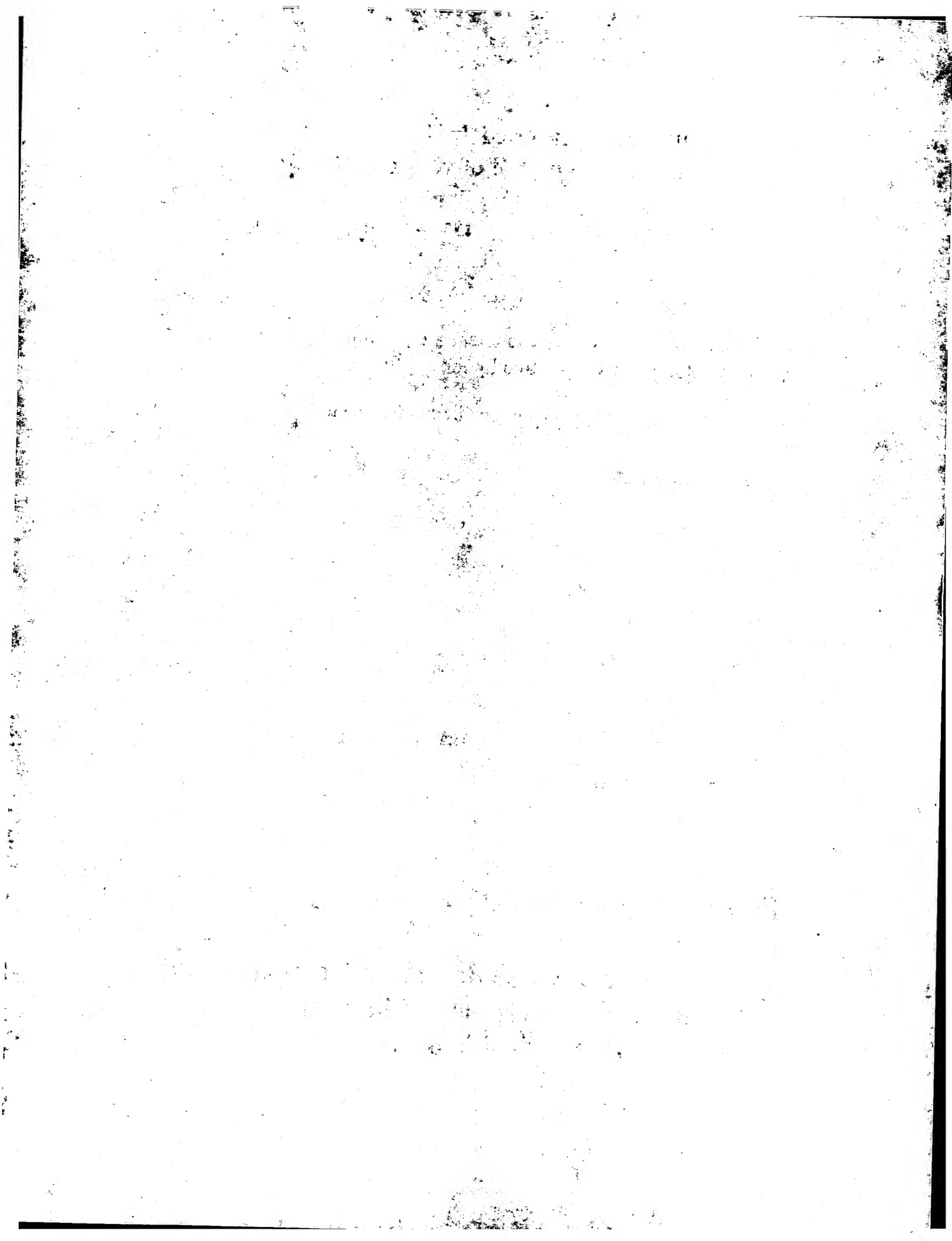
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 3627249 A1**

⑤1 Int. Cl. 4:  
**C23 C 22/34**  
C 22 F 1/18

②1 Aktenzeichen: P 36 27 249.3  
②2 Anmeldetag: 12. 8. 86  
④3 Offenlegungstag: 26. 3. 87

Behördeneigentum

DE 3627249 A1

⑤1 // C07C 101/26,59/265,C08F 116/06,126/10,B01F 17/42

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1  
19.09.85 JP 60-205447

⑦1 Anmelder:  
Nihon Parkerizing Co. Ltd., Tokio/Tokyo, JP

⑦4 Vertreter:  
Rieger, H., Dr., RECHTSANW., 6000 Frankfurt

⑦2 Erfinder:

Nakagawa, Hiroyoshi, Yao, Osaka, JP; Nishi, Eiichi,  
Minoh, Osaka, JP; Kurishima, Haruo, Suita, Osaka,  
JP

⑤4 Verfahren zur Erzeugung von Konversionsschichten auf Titanoberflächen

Zur Erzeugung von festhaftenden Konversionsschichten auf Oberflächen von Titan oder Titanlegierungen wird mit wäßrigen Lösungen gearbeitet, die Fluoridionen, ein oder mehrere Metallionen aus der Gruppe Magnesium, Calcium, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Zink und Molybdän und Chelatbildner, wasserlösliche, hochmolekulare organische Verbindung und Tensid enthalten sowie einen pH-Wert im Bereich von 1,5 bis 4,5 aufweisen.

Die Lösungen enthalten vorzugsweise Chelatbildner in einer Menge von 0,1 bis 2 g/l, wasserlösliche, hochmolekulare organische Verbindung, insbesondere Polyvinylalkohol, Gelatine und/oder Polyvinylpyrrolidon, in einer Menge von 0,1 bis 10 g/l und Tensid in einer Menge von 0,01 bis 3 g/l.

Das Verfahren ist insbesondere zur Vorbereitung von Werkstücken aus Titan oder Titanlegierungen für die Kaltumformung geeignet.

DE 3627249 A1

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung von Konversionsschichten auf Oberflächen von Titan oder Titanlegierungen mittels wäbriger Lösungen, die Fluoridionen und ein oder mehreren Metallionen aus der Gruppe Magnesium, Calcium, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Zink und Molybdän enthalten sowie einen pH-Wert im Bereich von 1,5 bis 4,5 aufweisen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen mit einer Lösung in Kontakt bringt, die zusätzlich Chelatbildner, wasserlösliche, hochmolekulare organische Verbindung und Tensid enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen mit einer Lösung in Kontakt bringt, die Chelatbildner in einer Menge von 0,1 bis 2 g/l enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberfläche mit einer Lösung in Kontakt bringt, die wasserlösliche, hochmolekulare organische Verbindung, vorzugsweise Polyvinylalkohol, Gelatine und/oder Polyvinylpyrrolidon, in einer Menge von 0,1 bis 10 g/l enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberfläche mit einer Lösung in Kontakt bringt, die Tensid in einer Menge von 0,01 bis 3 g/l enthält.
5. Anwendung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 zur Vorbereitung von Werkstücken aus Titan oder Titanlegierungen für die Kaltumformung.

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von Konversionsschichten auf Oberflächen von Titan oder Titanlegierungen mittels wäbriger Lösungen, die Fluoridionen und ein oder mehrere Metallionen aus der Gruppe Magnesium, Calcium, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Zink und Molybdän enthalten sowie einen pH-Wert im Bereich von 1,5 bis 4,5 aufweisen, und dessen Anwendung zur Vorbereitung von Werkstücken aus Titan oder Titanlegierungen für die Kaltumformung.

Es ist bekannt, Werkstücke aus Titan oder Titanlegierungen mit einem die Kaltumformung erleichternden Überzug aus Titanfluorborat, Titanfluosilikat und dgl. zu versehen. Jedoch sind diese Überzüge weich und dünn und darüber hinaus wenig haftfest. Diese Nachteile können vermieden werden, wenn die Überzugsausbildung mit einer Lösung erfolgt, die Fluoride von Mangan, Molybdän, Magnesium, Calcium, Eisen, Kobalt, Nickel und/oder Zink enthält. (jap. Patentpublikation 69-28 967). Eine derartige Lösung enthält 5 bis 40 g Fluoridionen und 0,1 bis 5 g/l der erwähnten Metallionen und weist einen pH-Wert von 1,5 bis 4,5 auf. Dabei werden die Fluoridionen durch Fluorwasserstoffsäure, Borfluorwasserstoffsäure und/oder Silikofluorwasserstoffsäure bzw. deren Alkali- oder Ammoniumsalze und die Metallionen über ihre Nitrate, Sulfate, Chloride, Fluoride, Oxide und dergl. eingebracht. Die pH-Wert-Einstellung der Lösung geschieht durch Ammoniaklösung oder Natronlauge; ihr Einsatz erfolgt bei 40 bis 80°C. Die Behandlungsdauer der zuvor gereinigten Werkstücke beträgt im allgemeinen 3 bis 15 Minuten.

Trotz der mit dem vorgenannten Verfahren erzielten Verbesserung ist die Haftung der hiermit erzeugten Überzüge auf der Metalloberfläche gering, so daß bei der Kaltumformung Probleme infolge Abstreifens des Überzuges auftreten.

Aufgabe der Erfindung ist, ein Verfahren bereitzustellen, das zu Überzügen mit hoher Haftung auf der Metalloberfläche führt, so daß eine einwandfreie Kaltumformung gewährleistet ist, und das in verfahrensmäßig einfacher Weise durchführbar ist.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung in der Weise ausgestaltet wird, daß man die Oberfläche mit einer Lösung in Kontakt bringt, die zusätzlich Chelatbildner, wasserlösliche, hochmolekulare organische Verbindung und Tensid enthält.

Als Chelatbildner sind insbesondere Gluconsäure, Zitronensäure, Weinsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Bernsteinsäure, Tanninsäure, Apfelsäure und dergl. geeignet.

Entsprechend einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung wird ihre Menge auf 0,1 bis 2 g/l bemessen. Geringere Mengen zeigen eine nicht ausreichende Wirkung, bei Verwendung größerer Mengen wird kein zusätzlicher Effekt erzielt.

Als wasserlösliche, hochmolekulare organische Verbindungen haben sich insbesondere Polyvinylalkohol, Gelatine, Polyvinylpyrrolidon und dergl. als geeignet erwiesen.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sollte die Menge der organischen Verbindung 0,1 bis 10 g/l betragen. Geringere Mengen zeigen auch hier keine zufriedenstellende Wirkung, größere Mengen verringern die Ausbildung des Metallfluoridüberzuges.

Grundsätzlich können anionische, kationische, zwitterionische und nichtionische Tenside eingesetzt werden. Nichtionische Tenside sind besonders günstig. Innerhalb des erfindungsgemäßen Verfahrens können folgende Tenside verwendet werden: polyalkoxylierte Fettsäuren, polyalkoxylierte Alkohole, mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure veresterte polyalkoxylierte Alkohole, Alkylsulfonat, Alkylarylsulfonat, Alkylarylphosphat, Fettsäureamide, Alkylpropylendiamin, polyalkoxyliertes Alkylamin, Fettsäurediäthanolamid, polyalkoxylierte Alkylarylverbindungen, polyalkoxyliertes Tallöl, polyalkoxylierte Fettsäure-Polyalkoholester, Alkyldiaminoxid. Die in den vorgenannten Tensiden erwähnten Alkylgruppen werden im allgemeinen aus Phenyl- oder Naphthylgruppen gebildet. Die Alkylgruppen enthalten in der Regel 2 bis 20 C-Atome. Die durch Polyalkoxylierung hergestellten Tenside weisen im allgemeinen Polyalkoxyketten mit 2 bis 15 Gliedern auf, die ihrerseits aus Ethylenoxid- oder Propylenoxideinheiten gebildet werden.

Es ist vorteilhaft, die Metalloberflächen mit einer Lösung in Kontakt zu bringen, die Tensid mit einer Menge von 0,01 bis 3 g/l enthält. Geringere Mengen lassen keine ausreichende Wirkung erzielen. Die Verwendung größerer Gehalte ist mit einem übermäßig hohen Austrag in das nachfolgende Spülbad verbunden, was im

Hinblick auf die Umweltbelastung ungünstig ist. Außerdem wird durch einen höheren Tensidgehalt kein zusätzlicher Effekt erzielt.

Das erfindungsgemäße Verfahren dient der Erzeugung von Konversionsschichten für Zwecke, für die derartige Überzüge üblicherweise aufgebracht werden. Von besonderer Bedeutung ist die Anwendung des vorliegenden Verfahrens zur Vorbereitung von Werkstücken aus Titan oder Titanlegierungen für die Kaltumformung.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele beispielsweise und näher erläutert.

#### Beispiele

Titandraht von 3,0 mm Durchmesser und 200 mm Länge wurde jeweils im Tauchen durch die Behandlungsstufen

Beizen mit Salpetersäure/Flußsäure

Heißwasserspülung

Bildung der Konversionsschicht bei 68 bis 72°C während 10 min.

Wasserspülen

Heißwasserspülen

Trocknen

geführt. Dann wurden die mit der Konversionsschicht versehenen Drähte mit einer Testvorrichtung (Firma Amsler) bis zum Abriß gedehnt.

Die Bewertung der Überzugshaftung erfolgte anhand der auf dem Draht im Bereich der Abrißstelle verbliebenen Konversionsschicht. Zur Ermittlung des Schichtgewichtes wurde der Überzug mit einer 5 Gew.-%igen Chromsäurelösung bei 75°C während 15 min. entfernt.

In der nachfolgenden Tabelle sind verschiedene Konversionsschichten bildende Lösungen zusammengestellt und hinsichtlich der Haftung der mit ihnen erzeugten Überzüge verglichen. Es zeigt sich, daß die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugten Konversionsschichten von hervorragender Haftung sind, d. h. sie werden während der Kaltumformung nicht von der Metalloberfläche entfernt. Es kommt daher beim Umformvorgang nicht zu einem Fressen der Werkzeuge. Demgegenüber ist bei den mit bekannten Lösungen erzeugte Konversionsschichten eine mindestens teilweise Überzugsentfernung nach der Umformung und damit ein Fressen festzustellen.

Tabelle

Gehalt der Lösung (pH 2,6)	Beispiele					Vergleichsbeispiele		
	1	2	3	4	5	1	2	3
NaF · HF g/l	30	30	35	25	35	35	30	25
Zn <sup>2+</sup> (Zinknitrat) g/l	3	3	—	—	3	3	—	—
Mn <sup>2+</sup> (Mangansulfat) g/l	—	—	4	3	—	—	3	3
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (Phosphorsäure) g/l	—	3	—	2	—	—	—	2
Ethylendiamintetraessigsäure g/l	—	—	—	0,7	—	—	—	—
Zitronensäure g/l	0,5	—	—	—	0,3	—	—	—
Polyvinylalkohol g/l	—	0,5	—	0,5	0,8	—	—	—
Tensid (oxethyliertes Nonylphenol mit 7 Ethoxygruppen)	—	0,05	0,2	—	0,05	—	—	—
Schichtgewicht g/m	4,0	5,3	5,6	5,4	4,3	4,5	4,9	5,5
Überzugshaftung	G	G	G	G	G	NG	NG	NG

G = Überzug bleibt vollständig erhalten

NG = Überzugsentfernung festzustellen

- Leerseite -